Ueber die Synthese des 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthins und seine Methylderivate

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Werner Beckmann
aus Basel

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1933

Tag der Promotion: 31. Mai 1933

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

381

Referenten:

Professor Dr. W. Traube

Professor Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533918_0140

THEORETISCHER TEIL.

Das Xanthin und seine Methylderivate finden sich vielfach in der Natur, und zwar vornehmlich im Pflanzenreich. Das Xanthin selbst ist als Begleiter des Theophyllins, des 1,3-Dimethylxanthins, im Tee enthalten, und das Kaffein, das 1,3,7-Trimethylxanthin, sowohl im Kaffee (über 1%) als auch im Tee (1—4,5%). In den Kakaobohnen kommt das Theobromin, das 3,7-Dimethylxanthin in einer Menge von 1,5—2% vor.

Aber auch im tierischen Organismus tritt das Xanthin neben dem 1-Methyl-, dem 7-Methylxanthin, Heteroxanthin, und dem 1,7-Dimethylxanthin, Paraxanthin, und zwar als Zwischenstufe beim Abbau der Nukleoproteide auf.

In der Medizin finden die Xanthine vielfach Anwendung; so zum Beispiel Theophyllin und Theobromin als Diuretica und Kaffein wegen seiner anregenden Wirkung als Herzmittel.

Ihrem Vorkommen entsprechend können die Xanthine aus Pflanzen, zum Beispiel aus Teeabfällen oder als Nebenprodukt bei der Herstellung von coffeinfreiem Kaffee gewonnen werden. Neben dieser Gewinnung steht die Synthese, die auf zwei Wegen möglich ist.

Der erste Weg führt über die Harnsäure. Die Harnsäure wurde zuerst von Behrend und Roosen 1888 synthesisch dargestellt[1]), indem sie Isodialursäure und Harnstoff durch Erhitzen in concentrierter Schwefelsäure kondensierten.

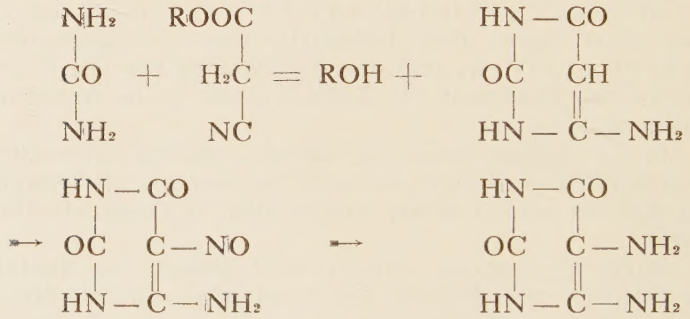
Emil Fischer[2]) gelangte von der Barbitursäure aus über die Pseudoharnsäure zur Harnsäure.

Zur Umwandlung in das Xanthin wird die Harnsäure mit Phosphoroxychlorid in das 2,6,8-Trichlorpurin übergeführt und das Chlor mit Hilfe von Natriumäthylat an den Stellen 2 und 6 durch die Aethoxylgruppe ersetzt. Wenn man

[1]) A. 251/235.
[2]) B. 30/559.

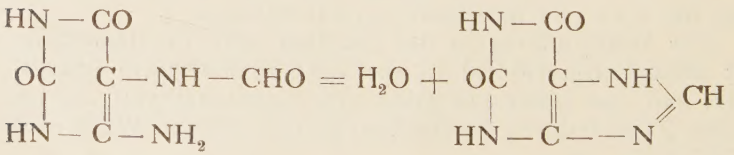
nun mit Jodwasserstoff erhitzt, werden erstens die Aethoxylgruppen verseift und zweitens das an der Stelle 8 stehende Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht.

Die zweite Möglichkeit einer Xanthindarstellung wurde von Wilhelm Traube[3]) gefunden, der als Ausgangsmaterial dafür die Cyanessigsäure beziehungsweise deren Aethylester verwandte. Der Verlauf der Synthese ist der Folgende: Durch Kondensation von Harnstoff mit Cyanessigester in Gegenwart von Natriumalkoholat gelangt man zum 2,6-Dioxy-4-aminopyrimidin. Dieses läßt sich mit Hilfe der salpetrigen Säure an der Stelle 5 nitrosieren und die Nitrosogruppe wiederum durch Ammoniumsulfid zur Aminogruppe reduzieren:



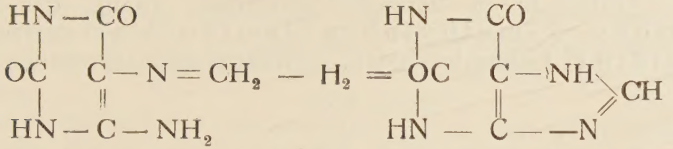
Es entsteht auf diese Weise das 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin.

Um dieses Diamin in das Xanthin umzuwandeln, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder führt man es durch Kochen mit Ameisensäure in die Formylverbindung über und schließt dann den Imidazolring, indem man durch Erhitzen ein Molekül Wasser abspaltet,



[3]) B. 33/3035.

oder man stellt aus dem Diamin mit Formaldehyd die Methylenverbindung her und oxydiert diese zum Beispiel durch ein Ferrisalz zum Xanthin:



Da nun sowohl bei der Auswahl des Harnstoffes als auch bei der des Aldehydes viele Möglichkeiten bestehen, ergeben sich zahlreiche Anwendungsformen für die vom Cyanessigester ausgehende Traubesche Synthese. Mit ihrer Hilfe wurden alle am Stickstoff methylierten Xanthine durch Benutzung methylierter Harnstoffe als Ausgangsmaterial oder durch Methylierung fertiger Xanthine mit Dimethylsulfat beziehungsweise Jodmethyl erhalten.

Um zu Xanthinen, die im Imidazolring phenyliert sind, zu gelangen, kann man zum Beispiel ein o-Diaminopyrimidin anstatt wie oben ausgeführt mit Formaldehyd, mit Benzaldehyd kondensieren[4]), und die entstandene Benzylidenverbindung mit einem Ferrisalz zum Xanthin oxydieren.

Beabsichtigt man die Darstellung eines im Pyrimidinring phenylierten Xanthins, so kann man unter Benutzung der Traubeschen Synthese von einem phenylierten Harnstoff ausgehen[5]).

Auf Anregung von Herrn Professor Wilhelm Traube habe ich versucht, bei der von der Cyanessigsäure ausgehenden Xanthinsynthese als Harnstoffkomponente Derivate des Semicarbazids zu benutzen, und zwar sowohl das Phenyl- als auch das Methylphenylsemicarbazid, die beide von Emil Fischer beschrieben worden sind[6]).

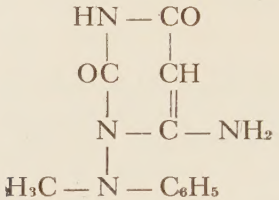
Es empfiehlt sich bei der Ausführung der Condensation von Methylphenylsemicarbazid mit Cyanessigsäureäthylester sehr gut getrocknete Materialien zu verwenden, weil selbst geringe Mengen von Wasser durch Bildung von Natronlauge

[4]) Wilhelm Traube und Walter Nithack B. 39/227 (1906).
[5]) Wilhelm Traube und Ilie Matei. Dissertation von Ilie Matei 1931.
[6]) A. 190/113 und 150.

die Ausbeute an Pyrimidin erheblich verschlechtern. Deshalb wurde der Ester jedes Mal vor der Verwendung frisch destilliert und das Methylphenylsemicarbazid bei 100° getrocknet.

Unter diesen Versuchsbedingungen konnte das 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-aminopyrimidin (1.) ohne besondere Schwierigkeiten gewonnen wer-

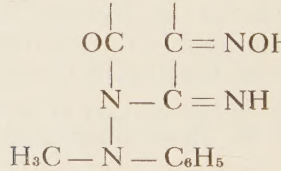
1.



den. Daß die Methylphenylamido-Gruppe sich an der Stelle 3 befindet, ist ein Analogieschluß und wurde nicht besonders bewiesen. Denn da bei allen bisher ausgeführten Kondensationen von monosubstituierten Harnstoffen mit Cyanessigsäureäthylester der Substituent an die Stelle 3 gelangte, wurde eine erneute Prüfung dieser Frage in vorliegendem Falle nicht für notwendig erachtet. Die obengenannte Verbindung löst sich in der äquivalenten Menge Natronlauge erst beim Erwärmen; einmal gelöst ist dieses Natriumsalz in Wasser aber ziemlich leicht löslich.

Wenn man eine derartige alkalische Lösung des obigen Pyrimidinderivates mit Natriumnitrit in etwa 25%igem Ueberschuß versetzt und dann soviel Säure hinzufügt, daß sowohl das Pyrimidin wie auch die salpetrige Säure aus ihren Alkalisalzen in Freiheit gesetzt werden, so tritt für das an der fünften Stelle stehende H — Atom eine Nitroso-beziehungsweise eine Isonitrosogruppe in das Molekül ein. Es bildet sich das 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidin (2). Dieser rosa

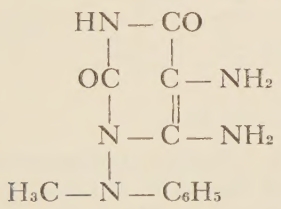
2.



gefärbte Körper ist in Alkalien leicht löslich und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ausgefällt. Im Gegensatz zu dem nicht nitrosierten Pyrimidin löst er sich auch in Ammoniak und kann auf Grund dieser Eigenschaft von den geringen durch die Nitrosierung nicht erfaßten Pyrimidinmengen ohne Schwierigkeiten getrennt werden.

Die Reduktion der Isonitrosoverbindung zum o-Diaminopyrimidin durch Ammoniumsulfid erfolgt unter Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man braucht nur die rosa Isonitrosoverbindung mit 10%iger Ammoniumsulfidlösung zu übergießen und gut durchzuschütteln. Die Formel 3. gibt die Konstitution des 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidins wieder. Die Verbindung ist stark basisch und in Säuren unter

3.

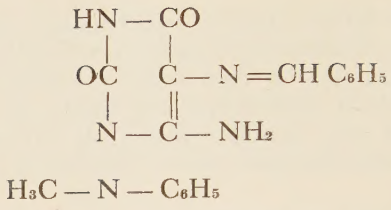


Salzbildung löslich. Andererseits wird sie aber auch in Alkalien aufgenommen. Aus ihrer sauren Lösung wird sie durch Ammoniak gefällt, das sie auch im Ueberschuß nicht aufzulösen vermag. Das Diamin reduciert ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte.

Von den Salzen des Diamins sind namentlich diejenigen mit Mineralsäuren sehr schön kristallisiert. Das mit 6 Molekülen Wasser kristallisierende Sulfat (4.) wurde genauer untersucht. Aus der Analyse des Salzes ergab sich, daß das Diamin eine ein säurige Base ist.

Wenn man eine wässrige Lösung von 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidinsulfat mit Benzaldehyd zusammen bringt, so bildet sich unter Wasserabspaltung die Benzylidenverbindung (5.), welche sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sogleich abscheidet. Wegen ihrer

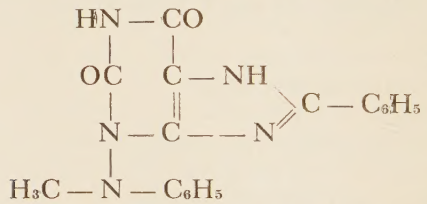
5.



leichten Zersetzlichkeit konnte sie nicht ganz rein dargestellt werden. Sie ist löslich in heißem Alkohol und kann daraus umkristallisiert werden.

Diese aus Alkohol umkristallisierte Benzylidenverbindung kann man zum 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin (6.) oxydieren, indem man sie in alkoholischer

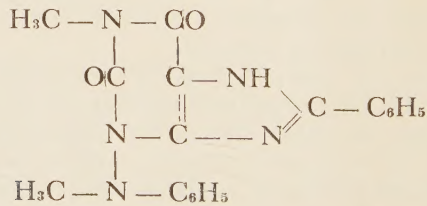
6.



Lösung längere Zeit mit 2 Molen sublimiertem Ferrichlorid schüttelt. Das Xanthin ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt. Seine ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat ein zwei Atome Silber enthaltendes Silbersalz (7.), das zunächst schleimig ausfällt, allmählich aber in den kristallisierten Zustand übergeht.

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Lösung dieses 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthins in einem Mol Natronlauge erhält man das 1-Methyl-3-methylphenylamido-8-phenylxanthin (8). Daß die Methylgruppe bei dieser Methylierung in die Stelle 1 tritt, wurde

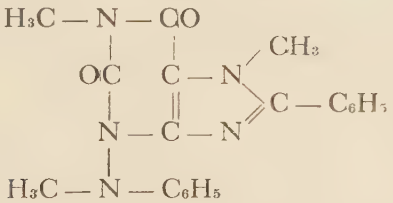
8.



daraus geschlossen, daß bei Methylierungen ähnlicher Verbindungen das Methyl erwiesenermaßen immer den Wasserstoff an der Stelle 1 ersetzte. Auch dieses einmal methylierte Xanthin ist in Alkalien beim Erwärmen löslich und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; seine Lösung im Ueberschuß von Ammoniak gibt mit Silbernitrat eine weiße schleimige silberhaltige Fällung, die sich auch beim Kochen nicht schwärzt. In heißem Wasser aber ist dieses 1-Methylxanthin im Gegensatz zu der Verbindung 6. nur wenig löslich.

Behandelt man eine Lösung von 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin in zwei Molen Natronlauge mit Dimethylsulfat, so erfolgt die Methylierung nicht nur an der Stelle 1, sondern auch an der Stelle 7. Es bildet sich das 1,7-Dimethyl-3-methylphenylamido-8-phenylxanthin (9.), das sich weder in heißem Wasser noch in Alkalien auf-

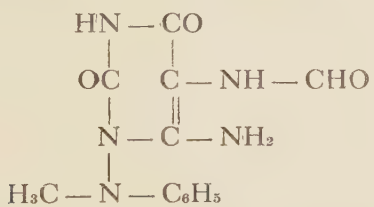
9.



löst. Löslich ist es in heißem Alkohol und kristallisiert hieraus ohne Kristallwasser.

Beim Kochen mit 95%iger Ameisensäure geht das 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin in die Formylverbindung (10.) über, die sich als ausgesprochene Säure in einem Aequivalent Natron- oder Kalilauge

10.



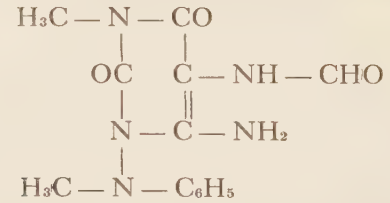
unter Bildung wohl charakterisierter Salze sehr leicht auflöst und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden

wird. Gut kristallisiert erhält man die Formylverbindung am besten durch Abkühlen ihrer Lösung in heißem Wasser. Ihre reducierende Wirkung ist schwächer als die des Diamins selbst; sie reduciert ammoniakalische Silbernitratlösung erst in der Wärme.

Es wurde versucht, durch Erhitzen des Natriumsalzes des 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-formylamidopyrimidins (10.) ein Mol Wasser abzuspalten, um unter Schließung eines Imidazolringes zum entsprechenden Xanthin zu gelangen. Dies erwies sich aber als nicht ausführbar. Das Salz nahm zwar beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 140° und 185° beträchtlich an Gewicht ab, aber aus dem Erhitzungsprodukt konnte immer nur wieder die unveränderte Formylverbindung isoliert werden.

Der Körper 10. wurde nun mit Hilfe von Dimethylsulfat in das 1-Methyl-2,6-dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-formylamidopyrimidin (11.) übergeführt, weil Erfahrungen in ähnlich liegenden Fällen

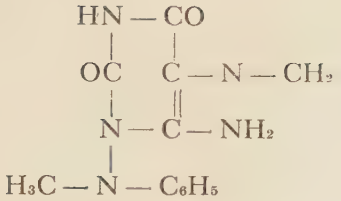
11.



gezeigt hatten, daß die Einführung von Methylgruppen in derartige Formylverbindungen die Schließung des Imidazolringes sehr erleichterte. Diese methylierte Formylverbindung löst sich ebenso wie die einfache sehr leicht in Alkalien und fällt nach Zusatz von Säuren wieder aus. Auch sie bildet ein Natriumsalz, das in Wasser und Alkohol so außerordentlich leicht löslich ist, daß es nur durch Eindampfen der Lösungen in fester Form gewonnen werden kann. Aber auch beim Erhitzen dieses Natriumsalzes wurde der Ringschluß zum Xanthin unter Wasserabspaltung nicht erreicht.

Als eine wässrige Lösung von 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidinsulfat an Stelle von Benzaldehyd mit Formaldehyd behandelt wurde, trat ebenfalls Reaktion ein und man erhielt das 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-methylenaminopyrimidin (12.). Es ist ein Wasser

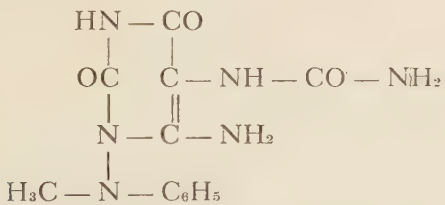
12.



ziemlich schwer löslich und spaltet beim Kochen mit Säuren den Formaldehyd wieder ab. Die Versuche, diese Methylenverbindung in alkalischer oder alkoholischer Lösung mit sublimiertem Ferrichlorid und Kaliumferricyanid zu dem entsprechenden Xanthin zu oxydieren, waren nicht von Erfolg begleitet.

Wenn man das unter 3. aufgeführte ortho-Diaminopyrimidin mit Cyansäure behandelt, so bildet sich, wie das schon bei ähnlichen o-Diaminen ausprobiert worden ist[7]), ein Harnstoff (13.). Hierzu wurde die wässrige Lösung des Diamin-

13.



sulfates mit Kaliumcyanat versetzt, worauf der in kaltem Wasser schwer lösliche Harnstoff zur Auscheidung gelangte. Die Versuche, durch Erhitzen dieses Harnstoffes unter Abspaltung von Ammoniak zu einem Derivat der Harnsäure zu gelangen, schlugen fehl.

Die bisher aufgeführten Körper wurden unter Anwendung der Traubeschen Xanthinsynthese von dem 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-aminopyrimidin (1.) aus aufgebaut, für dessen Darstellung neben dem Cyanessigester das Methylphenylsemicarbazid als Ausgangsmaterial diente. Durch Benutzung von Phenylsemicarbazid

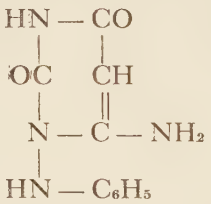
---

[7]) Wilhelm Traube und Carl Goslich. Dissertation Goslich (1902).

als Harnstoffkomponente ergab sich eine Reihe von Körpern, die im Nachfolgenden geschildert werden sollen. Hierbei erübrigt sich allerdings im Rahmen des theoretischen Teiles eine genauere Beschreibung derjenigen Verbindungen, die sich von denen der Methylphenylsemicarbazidreihe nur dadurch unterscheiden, daß sich an der Stelle 3 statt der Methylphenylamidogruppe eine Phenylamidogruppe befindet.

Zur Verwendung muß das Phenylsemicarbazid durch mehrtägiges Aufbewahren im evacuierten Schwefelsäureexsiccator völlig vom Wasser befreit werden. Wenn man es dann in alkoholischer Lösung mit Cyanessigester und Natriumalkoholat längere Zeit kocht, erhält man das Natriumsalz des 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-aminopyrimidins (14.), aus dessen wässriger Lösung das Pyrimidin durch

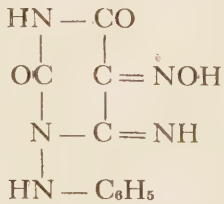
14.



Säuren als farbloser Niederschlag ausgefällt wird.

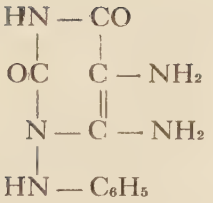
Die Nitrosierung des Pyrimidins 14 mit salpetriger Säure zu dem tiefroten 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidin (15.)

15.



und die Reduktion dieser Isonitrosoverbindung mit Schwefelammonium zum 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin (16.) erfolgt in derselben Art und

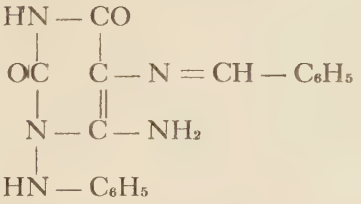
16.



Weise, die oben bei den um ein Methyl reicheren Verbindungen schon näher beschrieben wurde.

Die Formel 17. gibt die Konstitution der durch Kondensation von 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin mit Benzaldehyd entstandenen Benzylidenverbindung wieder.

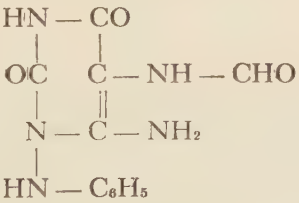
17.



Während es gelang, die Benzylidenverbindung 5 zu einem Xanthin zu oxydieren, konnte trotz längerer Oxydationsversuche mit Ferrisalzen das entsprechende Xanthin aus der Benzylidenverbindung 17 nicht erhalten werden.

Durch Kochen von 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin mit 95%iger Ameisensäure erhält man die Formylverbindung (18.), deren chemische Eigenschaften sich von denen der Formylverbindung (10.) aus der Reihe des Methylphenylsemicarbazids nicht unterscheiden.

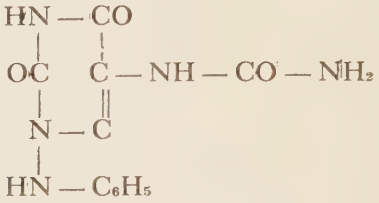
18.



Ebenso wie bei dem Harnstoff 13 konnte auch bei dem

aus 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Cyansäure dargestellten H a r n s t o f f (19.) durch Erhitzen unter

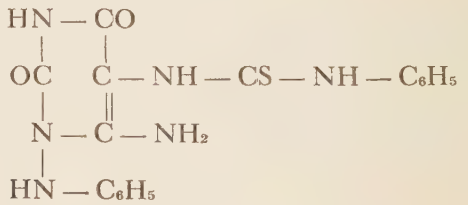
19.



Ammoniakalspaltung ein Ringschluß zum Harnsäurederivat nicht erzielt werden.

Wie in vielen Fällen festgestellt worden ist, lagern o-Diaminopyrimidine unter anderem Senföle zum Beispiel Phenylsenföl an[8]). So entsteht auch beim Kochen einer Lösung von 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin in einem Mol Natronlauge mit Phenylsenföl ein derartiger P h e n y l t h i o h a r n s t o f f (20.).

20.



Es wurde versucht, durch Ammoniakabspaltung diesen Körper ebenfalls in ein Purinderivat überzuführen. Aber weder bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure noch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° bis 150° wurde die Umwandlung erreicht.

---

[8]) Wilhelm Traube und Friedrich Schottländer. Dissertation Schottländer (1902).

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-aminopyrimidin.

Zur Darstellung des Pyrimidins wurden 1,9 g Natrium ($^8/_{100}$ Mol) in 120 ccm absolutem unvergälltem Alkohol gelöst. Dieser Lösung wurden 5,7 g Cyanessigsäureäthylester ($^5/_{100}$ Mol) und 8,3 g bei 100° gut getrocknetes Methylphenylsemicarbazid ($^5/_{100}$ Mol) hinzugefügt und das Ganze 1½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Sodann wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich das nicht umgesetzte Semicarbazid (1,9 g) abschied. Nachdem dieses durch Filtration entfernt worden war, wurde aus dem gelben Filtrat das Pyrimidin mit Essigsäure gefällt. Zur Reinigung wurde die Verbindung dann in Natronlauge gelöst und erneut mit Essigsäure wieder ausgefällt.

Die weißen Kristalle, die in einer Ausbeute von 9,3 g (= 74% der Theorie) gewonnen wurden, bestanden aus rechteckigen Säulen. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 250°. Sie ist löslich in Alkalien — nicht aber in Ammoniak — und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt.

0,1645 g Subst. ergaben 0,3442 g CO_2 u. 0,0760 g H_2O
0,1711 g „ „ 34,7 ccm. Stickstoff bei 774 mm und 21°

$C_{11}H_{12}O_2N_4$ (M.G. = 232):

	C	H	N
Ber.:	56,89	5,17	24,14
Gef.:	57,06	5,17	23,97

2. 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidin.

Zur Nitrosierung wurden 7,8 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-aminopyrimidin in 30 ccm 1 n Natronlauge unter Zusatz von 100 ccm Wasser gelöst, und dann wurde die Lösung erst mit 3,1 g Natriumnitrit und darauf mit 70—75 ccm 1 n Schwefelsäure versetzt. Dadurch wurde zunächst das unveränderte Pyrimidin gefällt, das aber nach wenigen Minu-

ten in das rosarot gefärbte Isonitrosoprodukt überging. Nachdem die Lösung ½ Stunde in Eis gestanden hatte, wurde der Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute an 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido 4-amino-5-isonitrosopyrimidin betrug 7,5 g = ca. 85% der Theorie.

Die Verbindung löste sich in Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren aus diesen Lösungen gefällt. Sie kristallisiert in lancettenförmig zusammengewachsenen dreieckigen Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 212°—213° liegt. Für die Verbrennung wurde die Substanz durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen durch Schwefelsäure gereinigt.

0,1551 g Subst. ergaben 0,2862 g CO_2 u. 0,0606 g H_2O
0,1164 g „ „ 26,9 ccm Stickstoff bei 769 mm und 23°

$C_{11}H_{11}O_3N_5$ (M.G. = 261):

	C	H	N
Ber.	50,57	4,21	26,82
Gef.	50,33	4,37	26,97.

3. 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin.

Zur Reduktion des 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidins wurden 10,4 g mit 60 ccm einer 10%igen Ammoniumsulfidlösung übergossen. Die nach wenigen Minuten spontan beginnende Reaktion ging unter Wärmeentwicklung vor sich und war nach etwa einer Stunde beendet. Das gebildete Diamin wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann zur Trennung vom Schwefel mit 60 ccm 1 n Schwefelsäure und 100 ccm Wasser unter Aufkochen behandelt. Aus der vom ungelösten Schwefel getrennten Lösung fiel dann nach Zusatz von Ammoniak das Diamin, und zwar in der Hitze grün, in der Kälte dunkelgelb gefärbt, in einer Ausbeute von 9 g (= ca. 90%) aus.

Es kristallisiert aus Wasser in rhombischen Prismen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch das Diamin schon in der Kälte reduziert. Mit Mineralsäuren bildet es schön kristallisierte Salze. Es ist löslich auch im Ueberschuß von Alkalien, und wird durch Ammoniak aus saurer Lösung gefällt.

0,0646 g Subst. ergaben 0,1269 g CO_2 u. 0,0316 g H_2O,
0,0568 g „ „ 13,8 ccm Stickstoff bei 756 mm und 21°

$C_{11}H_{13}O_2N_5$ (M. G. = 247):

	C	H	N
Ber.	53,44	5,26	28,34
Gef.	53,57	5,47	28,06.

4. 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidinsulfat.

Das 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin ist eine einsäurige Base, die namentlich mit Mineralsäuren sehr schön kristallisierte Salze bildet. Zur Darstellung des Sulfates wurden 2,6 g des Diamins in 15 ccm heißer 1 n Schwefelsäure und 10 ccm Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit Alkohol versetzt, worauf sich das Sulfat nahezu quantitativ ausschied.

Die langen weißen Nadeln des Salzes sind in Wasser leicht und in Alkohol schwer löslich. Sie färben sich bei 165° gelb und zersetzen sich bei 187°. Die Kristalle des Sulfates enthalten 6 Moleküle Wasser. Die quantitativen Bestimmungen wurden mit der lufttrockenen Substanz gemacht und ergaben folgende Werte:

0,0691 g Subst. ergaben 0,0956 g CO_2 u. 0,0356 g H_2O,
0,1590 g „ „ 27,8 ccm Stickstoff bei 760 mm und 22°,
0,4804 g „ „ 0,1595 g $BaSO_4$,
0,4223 g verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0637 g.

$C_{22}H_{26}O_4N_{10}\cdot H_2SO_4\cdot 6H_2O$ (M. G. = 494+98+108=700):

	C	H	N	H_2SO_4	H_2O
Ber.	37,71	5,71	20,0	14,01	15,4
Gef.	37,74	5,80	20,23	13,95	15,1.

5. Benzylidenverbindung aus 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Benzaldehyd.

Zur Darstellung der Benzylidenverbindung wurden 7,4 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin in 250 ccm heißem 7 ccm 5 n Schwefelsäure enthaltendem Wasser gelöst. Die nach dem Abkühlen filtrierte Lösung wurde dann unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3,3 g Benzaldehyd in 30 ccm Alkohol versetzt. Hierbei schied

sich die in Wasser schwer lösliche Benzylidenverbindung in einer Ausbeute von 8,2 g (= ca. 82%) ab.

Die Verbindung ist löslich in heißem Methylalkohol, Aethylalkohol und Benzol. Aus Methylalkohol kristallisiert sie in länglichen prismatischen Blättchen und aus Aethylalkohol in sternförmig angeordneten gelben Prismen, die sich bei 210°—211° braun färben und bei 213° zersetzen. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung allmählich wieder in ihre Komponenten 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Benzaldehyd gespalten; Säuren führen diese Spaltung rascher herbei.

Bei der Verbrennung wurde zu wenig Kohlenstoff und zu viel Stickstoff gefunden, was sich dadurch erklären läßt, daß aus der Verbindung durch die Feuchtigkeit der Luft immer etwas Benzaldehyd abgespalten wird. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß selbst nach mehrmaligem Umkristllisieren aus Alkohol die Substanz immer wieder nach Benzaldehyd roch.

6. 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin.

8,2 g der aus 7,4 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin und 3,3 g Benzaldehyd hergestellten rohen Benzylidenverbindung wurden in der Weise umkristallisiert, daß man sie mit 100 ccm absolutem Alkohol auskochte, schnell absaugte und nach der Kristallisation das Filtrat noch zweimal zum Auskochen der rohen Benzylidenverbindung benutzte. Die so erhaltenen 5,3 g der nahezu reinen Benzylidenverbindung wurden zu einer Lösung von 5,6 g sublimiertem Ferrichlorid in 50 ccm absolutem Alkohol gefügt und das Ganze 15 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das hiernach entstandene Xanthin wurde abgesaugt und zur Reinigung beziehungsweise Trennung von den Eisenverbindungen in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure heiß gefällt. Es ergab sich eine Ausbeute von 1,5 g.

Das Xanthin ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt. Aus Wasser kristallisiert der Körper mit zwei Molekülen Wasser in farblosen büschelförmig angeordneten prismatischen Nadeln, die sich bei 230° dunkel färben und bei 235° zersetzen.

0,2879 g Subst. verloren durch Trocknung bei 100° 0,0258 g.
0,1228 g „ ergaben 0,2938 g CO_2 und 0,0504 g H_2O,
0,0913 g „ „ 16,3 ccm Stickstoff bei 774 mm und 22°

$C_{18}H_{15}O_2N_5 \cdot 2\,H_2O$ (M. G. = 333 + 36 = 369):

	C	H	N	H_2O
Ber.	64,84	4,54	21,01	9,7
Gef.	65,28	4,62	21,03	9,1.

7. Silbersalz des 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthins.

Wenn man eine Lösung von 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin im Ueberschuß von Ammoniak mit Silbernitratlösung versetzt, so fällt ein weißer schleimiger Niederschlag aus, der auch beim Kochen seine reine weiße Farbe beibehält. Nach 1—2 Stunden wird er kristallinisch und setzt sich dann gut ab.

Es handelt sich um das in büschelförmig angeordneten Nadeln kristallisierte Silbersalz des Xanthins, dem, wie die Analyse ergab, die Formel $C_{18}\,H_{13}\,O_2\,N_5\,Ag_2$ zukommt. Die Silberbestimmung wurde durch vorsichtiges Zersetzen und anschließendes Glühen der Substanz im Porzellantiegel ausgeführt.

0,1122 g der Verbindung ergaben
0,0433 g Silber.
Ber. 39,4%
Gef. 38,6%

8. 1-Methyl-3-methylphenylamido-8-phenylxanthin.

Zur Methylierung wurden 1,2 g 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin in 3,3 ccm 1 n Natronlauge unter Erwärmen gelöst und die abgekühlte Lösung mit 0,6 g Dimethylsulfat versetzt. Nach längerem Schütteln blieb die Lösung 12 Stunden sich selbst überlassen. Aus der dann dahezu neutral reagierenden Lösung hatten sich 1,3 g des Methylproduktes abgeschieden, die abgesaugt wurden. Dieses Rohprodukt wurde mit 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung filtriert und bis auf 20 ccm eingeengt. Hieraus kristallisierte das methylierte Xanthin in farblosen prismatischen Nadeln, die sich ab 190° dunkel färben, bei 206° unter Schwarzfärbung zusammensintern und bei 211° schmelzen. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Die Verbindung ist außer in

heißem Alkohol auch in Alkalien löslich. In kaltem wie auch in heißem Wasser löst sie sich nur wenig.

0,3351 g Subst. verloren durch Trocknung bei 100° 0,0271 g.

0,1189 g Subst. ergaben 0,2855 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

0,1064 g Subst. ergaben 18,9 ccm Stickstoff bei 742 mm und 18°.

$C_{19}H_{17}O_2N_5 . H_2O$ (M.G. = 347 + 18 = 365):

	C	H	N	H_2O
Ber.	65,70	4,90	20,17	9,4
Gef.	65,49	5,24	20,34	8,1

9. 1,7-Dimethyl-3-methylphenylamido-8-phenylxanthin.

Um das 1-Methyl-3-methylphenylamido-8-phenylxanthin an der Stelle 7 zu methylieren, löst man es in Natronlauge, fügt die entsprechende Menge Dimethylsulfat hinzu und schüttelt das Ganze 15 Stunden auf der Maschine.

Da sich aber die Methylierung an den Stellen 1 und 7 gleichzeitig durchführen läßt, und hierdurch eine bessere Ausbeute erzielt wird, als wenn man die Methylierungen hintereinander vornimmt, wurden 0,9 g 3-Methylphenylamido-8-phenylxanthin (0,25/100 Mol) in 7,7 ccm. 1 n Natronlauge (0,75/100 Mol) gelöst; nach dem Zusatz von 1,1 g Dimethylsulfat (8,5/100 Mol) schied sich dann das zweifach methylierte Produkt in Form einer gelb bis rosa gefärbten zähen Masse ab, die nach 15—20 stündigem Schütteln kristallinisch geworden war. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ergab sich eine Ausbeute von 0,7 g.

Die Verbindung löst sich in Wasser oder Alkalien auch beim Kochen nicht auf. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel ohne Kristallwasser in farblosen länglichen Prismen, die bei 186° zusammensintern und bei 190° schmelzen.

0,0634 g Subst. ergaben 10,6 ccm Stickstoff bei 760 mm und 20°.

0,00452 g Subst. ergaben 0,01097 g CO_2 und 0,00216 g H_2O

$C_{20}H_{19}O_2N_5$ (M.G. = 361):

	C	H	N
Ber.	66,48	5,26	19,39
Gef.	66,22	5,35	19,48

10. 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-formylamidopyrimidin.

Zur Formylierung wurden 10 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin mit 50 ccm 95%iger Ameisensäure vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdampfen der Ameisensäure im Vacuum wurde der zurückbleibende zähe braune Sirup mit 50 ccm Wasser übergossen, wobei die Formylverbindung auskristallisierte. Nach dem Absaugen wurde sie in 100 ccm Wasser gelöst und die heiße Lösung mit Tierkohle behandelt. Aus dieser fast farblosen Lösung kristallisierte die Formylverbindung erst nach längerem Stehen in Eis in büschelförmig angeordneten weißen Nadeln aus. Das erste Filtrat wurde mehrmals mit Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand dann ebenfalls aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Die Ausbeute betrug insgesamt 8,3 g. Die Verbindung ist in heißem Wasser und heißem Alkohol leicht und in Alkalien sehr leicht löslich. Die alkalische Lösung bleibt nach Zusatz von Säuren zunächst lange Zeit klar, dann aber kristallisiert die Formylverbindung in guter Ausbeute wieder aus. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei 235°.

0,4784 g der Verbindung (0,1912/100 Mol) wurden längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um die Ameisensäure wieder abzuspalten. Das aufgefangene Destillat verbrauchte zur Neutralisation 16,7 ccm n/10 Kalilauge statt 19,1 ccm, wie die Berechnung forderte.

Die Verbrennungen der lufttrockenen Substanz ergaben folgende Werte:

0.1110 g Subst. ergaben 0,1889 g CO_2 und 0,0561 g H_2O

0,1303 g Subst. ergaben 25,6 ccm Stickstoff bei 760 mm und 23°.

$C_{12}H_{13}O_3N_5 \cdot 2H_2O$ (M.G. = 275 + 36 = 311):

	C	H	N
Ber.:	46,30	5,51	22,51
Gef.:	46,41	5,65	22,65

11. 1-Methyl-2,6-dioxy-3-methylphenylamido-4-amino-5-formylamidopyrimidin.

Zur Methylierung wurden 3,1 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4-amino 5-formylamidopyrimidin in 10 ccm 1 n

Natronlauge gelöst, und nach Verdünnung der Lösung mit 5 ccm Wasser 1,5 g Dimethylsulfat hinzugefügt. Das eisgekühlte Gemisch wurde darauf andauernd kräftig durchgeschüttelt. Nach etwa einer Stunde begann die Kristallisation der methylierten Verbindung, die nach 2—3 Stunden nahezu vollständig war. Der Körper wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus 20 ccm Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an büschelförmig angeordneten, farblosen Nadeln betrug 2,2 g.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt schmilzt die Substanz bei 107°. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol und sehr leicht in Alkalien. Das Natriumsalz ist auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Durch Säuren wird die Formylverbindung nur aus der nicht zu verdünnten Lösung des Natriumsalzes gefällt.

0,3675 g Subst. verloren durch Trocknung bei 100° 0,0379 g

0,1594 g Subst. ergaben 0,3131 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

0,1333 g Subst. ergaben 27,5 ccm Stickstoff bei 764 mm und 20°.

$C_{13}H_{15}O_3N_5 \cdot 2H_2O$ (M.G. = 289 + 36 = 325):

	C	H	N	H_2O
Ber.:	53,98	5,19	24,22	11,0
Gef.:	53,57	5,26	24,16	10,3

12. Methylenverbindung aus 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Formaldehyd.

4,6 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin wurden in 75 ccm heißem Wasser unter Zusatz von 25 ccm 1 n Schwefelsäure gelöst. Nach Zugabe von 10 ccm 35%iger Formalinlösung schied sich aus der Flüssigkeit die Methylenverbindung in Form weißer Kristalle ab, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° eine ganz geringe rosa Färbung zeigten. Es ergab sich eine Ausbeute von 4,3 g, was ca. 90% der Theorie entspricht.

Der Körper schmilzt bei 189°—190° unter Zersetzung. Da er beim Kochen mit Wasser langsam Formaldehyd abspaltet — in Gegenwart von Säuren schneller — wurde er zur Verbrennung nicht umkristallisiert, sondern nur bis zur Erreichung konstanten Gewichtes bei 100° getrocknet.

0,1116 g Subst. ergaben 0,2278 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.
0,1115 g Subst. ergaben 25,6 ccm Stickstoff bei 760 mm und 20°.

C_{12} H_{13} O_2 N_5 (M.G. = 259):

	C	H	N
Ber.:	55,60	5,02	27,03
Gef.:	55,67	5,05	26,75

13. Harnstoff aus 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Cyansäure.

2,4 g 2,6-Dioxy-3-methylphenylamido-4,5-diaminopyrimidin wurden in 10 ccm 1 n Schwefelsäure und 20 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur mit 1,2 g festem Kaliumcyanat versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich der Harnstoff als hellgrüner Niederschlag ab. Zur Reinigung wurde er aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und in einer Ausbeute von 1,9 g rein weiß erhalten.

Er ist löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol; ferner wird er von Ammoniak, wenn man es im Ueberschuß anwendet, und von Alkalien aufgenommen und aus derartigen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 195°—200°.

0,2734 g Subst. verloren durch Trocknung bei 100° 0,0290 g
0,1033 g Subst. ergaben 0,1877 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.
0,1302 g Subst. ergaben 32,0 ccm Stickstoff bei 768 mm u. 21°.

C_{12} H_{14} O_3 N_6 · $2H_2O$ (M.G. 290 + 36 = 336):

	C	H	N	H_2O
Ber.:	49,65	4,83	28,96	11,0
Gef.:	49,55	5,09	28,83	10,6

14. 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-aminopyrimidin.

Die Lösung von 1,6 g Natrium (7/100 Mol) in 120 ccm absolutem, vergälltem Alkohol wurde mit 5,8 g Cyanessigsäureäthylester (5/100 Mol) und mit 7,6 g Phenylsemicarbazid (5/100 Mol), das mehrere Tage im evacuierten Schwefelsäureexsiccator getrocknet worden war, versetzt. Nach 1½ stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt, das Natriumsalz des Pyrimidins, das sich als Niederschlag aus der Flüssigkeit abgeschieden hatte, abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol

nachgewaschen. Darauf wurde das Salz in 150 ccm Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Pyrimidin in einer Ausbeute von 6,4 g (= ca. 60%) mit Essigsäure als weißes Pulver gefällt.

Es ist löslich in Kali- und Natronlauge, nicht aber in Ammoniak, und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die Verbindung kristallisiert in strahlenförmig angeordneten zugespitzten Prismen, die sich oberhalb 300° zersetzen. Zur Verbrennung wurde die Substanz durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt.

0,1975 g Subst. ergaben 0,3978 g CO_2 und 0,0790 g H_2O

0,1467 g Subst. ergaben 31,9 ccm Stickstoff bei 768 mm u. 21°

$C_{10}H_{10}O_2N_4$ (M.G. = 218):

	C	H	N
Ber.:	55,04	4,59	25,69
Gef.	54,93	4,50	25,51

15. 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidin.

12 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-aminopyrimidin wurden in 30 ccm 2 n Natronlauge unter Zugabe von 150 ccm Wasser durch leichtes Erwärmen gelöst. Nach Hinzufügen von 5,8 festem Natriumnitrit wurde die auf 0° abgekühlte Lösung mit 120—130 ccm 1 n Schwefelsäure versetzt. Das hierdurch zunächst ausgeschiedene Pyrimidin war nach etwa einstündigem Stehen in Eis in die tiefrote Isonitrosoverbindung umgewandelt.

Diese ist infolge ihres Säurecharakters in Alkalien und auch in Ammoniak löslich. Aus Wasser kristallisiert der Körper in breiten prismatischen Nadeln, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug 12,9 g, was ca. 95% der theoretischen entspricht.

0,0986 g Subst. ergaben 0,1749 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.

0,1289 g Subst. ergaben 32,4 ccm Stickstoff bei 752 mm u. 25°.

$C_{10}H_9O_3N_5$ (M.G. = 247):

	C	H	N
Ber.:	48,58	3,64	28,34
Gef.:	48,38	3,79	28,51

16. 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin.

9,9 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-amino-5-isonitrosopyrimidin wurden, um die Isonitrosogruppe zur Aminogruppe

zu reduzieren, mit 60 ccm einer 10%igen Ammoniumsulfidlösung übergossen. Nach etwa einer Stunde war die unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Schwefel vor sich gehende Reaktion beendet. Zur Reinigung wurde das zusammen mit Schwefel in der Lösung suspendierte Diamin zunächst von dieser getrennt, mit Wasser gewaschen, und dann in 60 ccm 1 n Schwefelsäure und 100 ccm Wasser unter Aufkochen gelöst. Die Lösung wurde vom Schwefel abfiltriert und aus dem abgekühlten Filtrat das gelbe Diamin mit Ammoniak gefällt. Es ergab sich eine Ausbeute von 6,8 g = ca. 73%.

Das Diamin löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen, die meist gut kristallisiert sind, und ferner im Ueberschuß von Alkalien. Durch Ammoniak wird es aus saurer Lösung gefällt. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte. Die Kristalle des Diamins bestehen aus sechseckigen Blättchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb 190° dunkel färben und bei 215°—220° unter Braunfärbung zusammensintern.

0,1641 g Subst. ergaben 0,3098 g CO_2 und 0,0701 g H_2O
0,1566 g Subst. ergaben 40,8 ccm Stickstoff bei 758 mm u. 23°.

$C_{10}H_{11}O_2N_5$ (M.G. = 233):

	C	H	N
Ber.:	51,50	4,72	30,04
Gef.:	51,49	4,78	29,96

17. Benzylidenverbindung aus 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Benzaldehyd.

Um die Benzylidenverbindung herzustellen, wurden 7 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin in 250 ccm heißem Wasser, die 7 ccm 5 n Schwefelsäure enthielten, gelöst. Nach der Abkühlung wurde diese Lösung filtriert und unter starkem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3,3 g Benzaldehyd in 30 ccm Alkohol versetzt. Die Abscheidung der hellgelb gefärbten Benzylidenverbindung begann schon während des Eintropfens des Benzaldehyds und war eine halbe Stunde hinterher beendet. Die Ausbeute betrug 8,5 g.

Die Benzylidenverbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht aber in heißem Methylalkohol, Aethylalkohol und Benzol. Aus Aethylalkohol kristallisiert sie in länglichen

gelben Prismen, die nach vorheriger Braunfärbung bei 214° bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Die Benzylidenverbindung spaltet ebenso wie die unter 5. beschriebene beim Kochen mit Wasser insbesondere in Gegenwart von Säuren den Benzaldehyd wieder ab. Aus denselben oben bei der Benzylidenverbindung 5 angegebenen Gründen ergaben die Verbrennungen zu wenig Kohlenstoff und zu viel Stickstoff.

18. 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4-amino-5-formylamido-pyrimidin.

9,3 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin wurden mit 40 ccm 95%iger Ameisensäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und anschließend die überschüssige Ameisensäure im Vacuum abgedampft. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser schied sich die Formylverbindung als gelbbrauner Niederschlag ab. Sie wurde dann aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und auf diese Weise völlig farblos in einer Ausbeute von 6,8 g erhalten.

In heißem Wasser und Alkohol ist der Körper leicht und in Alkalien unter Salzbildung sehr leicht löslich. Aus der alkalischen Lösung wird er beim Zusatz von Säuren zunächst nicht gefällt, scheidet sich aber nach einiger Zeit reichlich ab. Er kristallisiert in prismatischen Nadeln, die 1 Molekül Kristallwasser enthalten und bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbrennungen wurden mit der lufttrockenen Substanz gemacht und ergaben folgende Werte:
0,1886 g Subst. ergaben 0,3289 g CO_2 und 0,0810 g H_2O
0,1375 g Subst. ergab. 30,3 ccm Stickstoff bei 759 mm u. 23,5°.

$C_{11}H_{11}O_3N_5H_2O$ (M.G. = 261 + 18 = 279):

	C	H	N
Ber.:	47,31	4,66	25,09
Gef.:	47,56	4,80	25,30

19. Harnstoff aus 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diamino-pyrimidin und Cyansäure.

Zur Gewinnung des Harnstoffes wurden 2,3 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin in 10 ccm 1 n Schwefelsäure und 25 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zu der abgekühlten Lösung 1,2 g festes Kaliumcyanat gefügt. Der nach einiger Zeit gelbgrün gefärbt sich abscheidende

Harnstoff wurde abgesaugt, in 40 ccm heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit Tierkohle behandelt. Aus dieser Lösung kristallisierte dann nach dem Abkühlen in Eis der Harnstoff in rein weißen 2 Moleküle Wasser enthaltenden Kristallen aus. Es wurden 1,5 g erhalten.

Der Harnstoff ist löslich in heißem Alkohol und Wasser; aus seiner Lösung in Alkalien oder im Ueberschuß von Ammoniak kann er durch Säuren gefällt werden. Beim Erhitzen färbt er sich oberhalb 175° gelb-rosa bis braun und zersetzt sich bei 208°—210° ohne zu schmelzen.

0,2495 g Subst. verloren durch Trocknung bei 100° 0,0306 g
0,1058 g Subst. ergaben 0,1846 g CO_2 und 0,0454 g H_2O
0,1080 g Subst. ergaben 27,9 ccm Stickstoff bei 762 mm u. 19°.

$C_{11}H_{12}O_3N_6 2H_2O$ (M.G. = 276 + 36 = 312):

	C	H	N	H_2O
Ber.:	47,83	4,35	30,43	11,6
Gef.:	47,60	4,80	30,28	12,2

20. Thioharnstoff aus 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin und Phenylsenföl.

Um den Thioharnstoff herzustellen, wurden 2,3 g 2,6-Dioxy-3-phenylamido-4,5-diaminopyrimidin in 10 ccm 1 n Natronlauge gelöst, zu dieser Lösung 50 ccm Wasser und 1,4 g Phenylsenföl gefügt und das Ganze 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schon während des Kochens schied sich ein Teil der neuen Verbindung als nahezu weißer Niederschlag ab und kristallisierte nach dem Erkalten in einer Ausbeute von 1,5 g aus.

Der Thioharnstoff löst sich in heißer verdünnter Natronlauge mit rotvioletter Farbe auf und fällt auf Zusatz von Essigsäure hellviolett gefärbt wieder aus. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zersetzt er sich bei 210°. Beim Erhitzen auf 100° verloren 0,1724 g Substanz 0,0089 g an Gewicht. Dies entspricht einem Molekül Wasser; das zweite Molekül Wasser wurde bei 100° noch nicht ausgetrieben.

0,1078 g Subst. ergaben 0,2097 g CO_2 und 0,0476 g H_2O
0,1040 g Subst. ergaben 18,1 ccm Stickstoff bei 769 mm u. 19°.

$C_{17}H_{16}O_2N_6S \cdot 2H_2O$ (M.G. = 368 + 36 = 404):

Für 1 Mol H_2O	C	H	N	$1H_2O$
Ber.:	52,85	4,66	20,82	4,5
Gef.	53,05	4,94	20,62	5,1

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom November 1930 bis zum April 1932 ausgeführt.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. Wilhelm Traube für die Förderung während meiner ganzen Studienzeit, insbesondere auch für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei meinen Untersuchungen in reichstem Maße zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

LEBENSLAUF.

Am 12. Juli 1905 wurde ich, Werner Beckmann, als Sohn des Chemikers Dr. phil. Bruno Beckmann und seiner Ehefrau Anna, geb. Höflich, in Basel geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte vom Herbst 1911 bis Ostern 1922 das Fichte-Gymnasium in Berlin-Wilmersdorf und vom Herbst 1922 an das Gymnasium in Berlin-Tempelhof, das ich Ostern 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit dem Sommer-Semester 1925 bin ich an der Friedrich Wilhelms-Universität in Berlin immatrikuliert gewesen und studierte Naturwissenschaften, besonders Chemie.

Am 1. November 1928 bestand ich das erste, am 7. Februar 1930 das zweite Verbandsexamen.

Das Doktorandum in der physikalischen Chemie bestand ich am 17. Juli 1930.

Im Verlauf meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: Bodenstein, Köhler, Leuchs, Nernst, Paneth, Schlenk, Traube und Wehnelt. Meinen verehrten Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.